

功能性树脂在轮胎胎面胶中的应用研究

吴忠成,李红卫,刘华侨,顾培霜,朱家顺

(青岛特拓轮胎技术有限公司,山东 青岛 266100)

摘要:研究3种功能性树脂(C_5 树脂、TL100树脂及HB103树脂)在低用量(5份)和高用量(26份)下对轮胎胎面胶性能的影响。结果表明:添加3种树脂的胶料门尼粘度均减小,硫化速度减慢, C_5 树脂在低用量下对胶料的增塑效果不明显,在高用量下使胶料的门尼粘度大幅降低;HB103树脂在低用量下胶料的硬度较低, C_5 树脂在高用量下胶料的硬度较低;添加3种树脂的胶料回弹值均减小, C_5 树脂和TL100树脂在高用量下胶料的回弹值明显减小;添加3种树脂的胶料定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率差异较大;添加3种树脂的胶料玻璃化温度(T_g)和抗湿滑性能提高,HB103树脂胶料和TL100树脂胶料具有较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力,TL100树脂适用于低树脂用量胶料配方,HB103树脂适用于高树脂用量胶料配方。

关键词:功能性树脂;胎面胶;滚动阻力;抗湿滑性能

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)04-17-05

欧盟轮胎标签法按照轮胎噪声、滚动阻力和抗湿滑性能将轮胎划分为不同等级。生产滚动阻力低和抗湿滑性能好的轮胎成为轮胎企业的目标,因此功能性树脂应运而生。

在轮胎胎面胶中添加功能性树脂的主要目的是调整胶料的玻璃化温度(T_g),在不影响轮胎滚动阻力的同时提高轮胎抗湿滑性能。

C_5 树脂、TL100树脂和HB103树脂是不同类型的功能性树脂。 C_5 树脂是石油裂解副产物 C_5 馏分经前处理、分离、聚合、蒸馏等工艺生产的一种热塑性树脂。TL100树脂是改性双环戊二烯树脂,它是在 C_5 树脂的基础上除去小相对分子质量物质而制得的。HB103树脂是一种氢化芳香族改性脂环烃类树脂。

本工作对3种不同类型的功能性树脂(C_5 树脂、TL100树脂和HB103树脂)对轮胎胎面胶性能的影响进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),SSBR-1(不填充油,苯乙烯质量分数为0.21,乙烯基质量分数为0.63),

作者简介:吴忠成(1990—),男,山东德州人,青岛特拓轮胎技术有限公司助理工程师,学士,主要从事轮胎原材料配合技术研究。

日本瑞翁公司产品;SSBR-2(填充37.5份油,苯乙烯质量分数为0.25,乙烯基质量分数为0.50),韩国LG化学公司产品。天然橡胶(NR),STR20,泰国正大农业集团公司产品。乳聚丁苯橡胶(ESBR),填充37.5份油,中国石化上海高桥分公司产品。炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品。白炭黑SIL1165MP和SIL1115MP,确成硅化学股份有限公司产品。 C_5 树脂,淄博正德装饰材料有限公司产品。TL100树脂,上海彤程化工有限公司产品。HB103树脂,日本东燃公司产品。操作油V500,宁波汉圣化工有限公司产品。微晶蜡Antilux111,莱茵化学(青岛)有限公司产品。偶联剂Si69,南京曙光化工有限公司产品。硬脂酸,益海精细化学工业有限公司产品。氧化锌,潍坊龙达锌业有限公司产品。硫黄,无锡华盛橡胶新材料科技股份有限公司产品。促进剂CZ,山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 试验配方

低树脂用量胶料配方和高树脂用量胶料配方分别如表1和2所示。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.7L型密炼机,青岛科技大学混炼工程研究室产品;ZG-120型101.6 mm(4英寸)开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;QLB-D400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶

表1 低树脂用量胶料配方 份

组 分	配方编号			
	A0	A1	A2	A3
SSBR-2	103.13	103.13	103.13	103.13
ESBR	13.75	13.75	13.75	13.75
NR	15	15	15	15
白炭黑SIL1165MP	65	65	65	65
炭黑N330	20	20	20	20
氧化锌	2	2	2	2
硬脂酸	2	2	2	2
操作油V500	8	8	8	8
微晶蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
偶联剂Si69	12	12	12	12
C ₅ 树脂	0	5	0	0
TL100树脂	0	0	5	0
HB103树脂	0	0	0	5
防老剂4020	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂DPG	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂CZ	2.15	2.15	2.15	2.15
合计	249.53	249.53	249.53	249.53

表2 高树脂用量胶料配方 份

组 分	配方编号		
	B1	B2	B3
SSBR-1	90	90	90
NR	10	10	10
白炭黑SIL1115MP	85	85	85
氧化锌	2	2	2
硬脂酸	2	2	2
防老剂4020	2	2	2
操作油V500	35	35	35
微晶蜡	1.5	1.5	1.5
偶联剂Si69	17.3	17.3	17.3
C ₅ 树脂	26	0	0
TL100树脂	0	26	0
HB103树脂	0	0	26
硫黄	0.9	0.9	0.9
促进剂DPG	2	2	2
促进剂CZ	2	2	2
合计	275.7	275.7	275.7

机械厂有限公司产品;MM4130C型无转子硫化仪和GT-7016-M1型切片机,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品;UM-2050型门尼粘度计和UT-2060万能拉力机,优肯科技股份有限公司产品;动态热机械分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.4 胶料混炼

胶料混炼分两段进行。

一段混炼在密炼机中进行,密炼机转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶→除硫黄和促进剂CZ之外的所有配合剂→混炼(总时间为6.5

min)→排胶($155 \sim 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$),在开炼机上下片后冷却,停放0.5 h。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂CZ→左右割刀各5次(辊温为 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$)→薄通3次→打卷8次→下片,停放。

1.5 性能测试

硫化胶动态力学性能测试采用拉伸模式,扫描温度为 $-65 \sim +65 \text{ }^{\circ}\text{C}$,频率为 10 Hz ,升温速率为 $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,静态应变为7%或静态应力为 70 N ,动态应变为0.25%或动态应力为 40 N 。

胶料其他性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂的理化性能

3种树脂的理化性能如下。

C₅树脂:平均相对分子质量 $1\ 000 \sim 1\ 700$,软化点(环球法) $95 \sim 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$,闪点 $245 \text{ }^{\circ}\text{C}$,酸值 $0.4 \text{ mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$ 。

TL100树脂:软化点(环球法) $95 \sim 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$,酸值 $\leq 0.5 \text{ mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$ 。

HB103树脂:软化点(环球法) $100 \sim 106 \text{ }^{\circ}\text{C}$,重均相对分子质量 720 ,数均相对分子质量 480 。

2.2 树脂品种及用量对胶料性能的影响

2.2.1 硫化特性

树脂品种及用量对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表3所示。

从表3可以看出:3种树脂在低用量(5份,下同)下对胶料门尼粘度的影响相近,与未添加树脂的A0配方胶料相比,添加3种树脂的A1—A3配方胶料的门尼粘度均稍有下降但相差不大;3种树脂在高用量(26份,下同)下对胶料门尼粘度的影响差异较大,3种树脂在高用量下对胶料增塑效果从大到小的顺序为C₅树脂、TL100树脂、HB103树脂。可见C₅树脂用量增大后,其对胶料的增塑效果明显增大。

从表3还可以看出:与未添加树脂的A0配方胶料相比,添加3种树脂的A1—A3配方胶料 F_{max} 减小,3种树脂胶料 F_{max} 从大到小的顺序为TL100树脂、HB103树脂、C₅树脂;在高用量下C₅树脂胶料与其他两种树脂胶料 F_{max} 的差距明显增大;3种树

脂胶料的硫化速度均不同程度减慢,在低用量下3种树脂胶料的硫化速度从慢到快的顺序为TL100树脂、C₅树脂、HB103树脂;在高用量下3种树脂胶料的硫化速度从慢到快的顺序为HB103树脂和TL100树脂、C₅树脂。

2.2.2 物理性能

树脂品种及用量对硫化胶物理性能的影响如表4所示。

从表4可以看出:与未添加树脂的A0配方胶料相比,添加3种树脂的A1—A3配方胶料的硬度稍有降低;3种树脂在低用量下HB103树脂胶料的硬度较低,3种树脂在高用量下C₅树脂胶料的硬度较低。3种树脂胶料的回弹值均减小,3种树脂在高用量下C₅树脂胶料和TL100树脂胶料的回弹值明显减小。3种树脂胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率差异较大,无论3种树脂在低用量还是高用量下,C₅树脂胶料的拉伸强度较高,TL100树脂胶

料的拉伸强度较低;3种树脂在低用量下,TL100树脂胶料的300%定伸应力较高,拉断伸长率较小,但3种树脂在高用量下,TL100树脂胶料的300%定伸应力较低,拉断伸长率较大。出现以上现象的原因可能是不同树脂在胶料中的用量存在不同极限值,树脂用量过大时使用效果会明显变差。

2.2.3 动态力学性能

胶料0℃时的损耗因子(tanδ)表征胶料的抗湿滑性能,其值越大,胶料的抗湿滑性能越好;60℃时的tanδ表征滚动阻力,其值越小,胶料的滚动阻力越低。

低树脂用量硫化胶的tanδ-温度曲线如图1所示,高树脂用量硫化胶的tanδ-温度曲线如图2所示,对应的动态力学性能参数如表5所示。

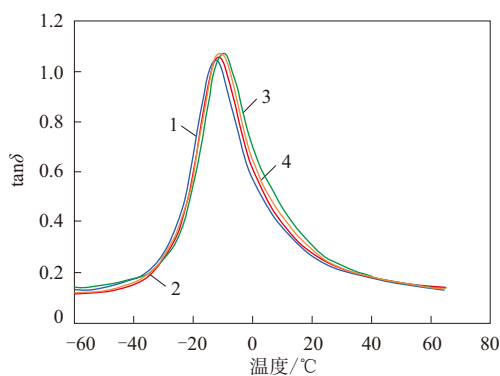
从图1和表5可以看出:3种树脂在低用量下,与未添加树脂的A0配方胶料相比,添加3种树脂的A1—A3配方胶料的tanδ-温度曲线整体向右上方

表3 3种树脂用量对胶料硫化特性的影响

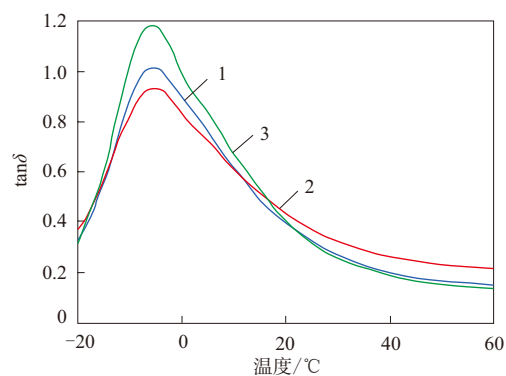
项 目	配方编号						
	A0	A1	A2	A3	B1	B2	B3
树脂品种	空白	C ₅ 树脂	TL100树脂	HB103树脂	C ₅ 树脂	TL100树脂	HB103树脂
树脂用量	0	5	5	5	26	26	26
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	58	55	55	54	42	53	55
硫化仪数据(150℃)							
$F_L/(dN \cdot m)$	2.30	2.17	2.16	2.06	1.48	2.70	2.53
$F_{max}/(dN \cdot m)$	14.18	12.79	13.62	13.22	10.42	17.02	16.52
t_{10}/min	8.82	9.52	9.80	9.10	0.98	1.00	1.18
t_{50}/min	16.02	16.92	17.48	16.22	15.35	18.42	19.70
t_{90}/min	35.82	37.15	37.80	36.33	36.03	42.53	42.82

表4 3种树脂用量对胶料物理性能的影响

项 目	配方编号						
	A0	A1	A2	A3	B1	B2	B3
树脂品种	空白	C ₅ 树脂	TL100树脂	HB103树脂	C ₅ 树脂	TL100树脂	HB103树脂
树脂用量	0	5	5	5	26	26	26
硫化胶性能(150℃× t_{90})							
邵尔A型硬度/度	63	62	62	61	61	62	64
10%定伸应力/MPa	0.63	0.63	0.62	0.63	0.68	0.74	0.77
50%定伸应力/MPa	1.45	1.39	1.44	1.44	1.17	1.08	1.28
100%定伸应力/MPa	2.75	2.52	2.81	2.63	1.77	1.40	1.89
200%定伸应力/MPa	7.10	6.24	7.16	6.83	4.05	2.32	4.04
300%定伸应力/MPa	11.63	10.19	11.75	11.47	7.46	4.05	7.28
拉伸强度/MPa	15.76	16.67	15.44	16.24	16.86	14.61	16.33
拉断伸长率/%	404	478	389	413	561	676	541
回弹值/%	41	38	37	39	31	30	37



1—A0配方;2—A1配方;3—A2配方;4—A3配方。

图1 低用量树脂硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

1—B1配方;2—B2配方;3—B3配方。

图2 高用量树脂硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

表5 3种树脂硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号						
	A0	A1	A2	A3	B1	B2	B3
树脂品种	空白	C ₅ 树脂	TL100树脂	HB103树脂	C ₅ 树脂	TL100树脂	HB103树脂
树脂用量	0	5	5	5	26	26	26
$T_g/^\circ\text{C}$	-12.65	-10.65	-10.69	-10.59	-6.68	-4.65	-4.70
0 °C时的 $\tan \delta$	0.569	0.614	0.700	0.649	0.890	0.830	1.000
40 °C时的 $\tan \delta$	0.176	0.180	0.184	0.182	0.204	0.268	0.193
60 °C时的 $\tan \delta$	0.135	0.144	0.139	0.138	0.154	0.222	0.144
峰面积(-20~+20 °C)	24.94	25.60	27.20	26.38	27.73	27.61	31.57

移动, T_g 均升高, 3种树脂胶料的 T_g 差异不大; 0和60 °C时的 $\tan \delta$ 均增大, 这说明3种树脂胶料的抗湿滑性能提高, 但胶料的滚动阻力也不同程度增大。具体分析, 与A0配方胶料相比, 添加C₅树脂的A1配方胶料的抗湿滑性能虽有所提高, 但60 °C时的 $\tan \delta$ 增大7%, 滚动阻力升高。与A1配方胶料相比, 添加TL100树脂和HB103树脂的A2配方和A3配方胶料0 °C时的 $\tan \delta$ 分别增大14.0%和5.7%, 抗湿滑性能较好; 60 °C时的 $\tan \delta$ 分别减小3.5%和4.2%, 滚动阻力较低。添加TL100树脂和HB103树脂的A2和A3配方胶料的抗湿滑性能和滚动阻力符合轮胎胎面胶性能的设计目标。相对而言, 当树脂用量为5份时, TL100树脂和HB103树脂胶料的动态力学性能比C₅树脂胶料优势明显, 而且TL100树脂胶料的动态力学性能优于HB103树脂胶料。

从图2和表5可以看出: 3种树脂在高用量下, 3种树脂胶料抗湿滑性能从好到差的顺序为HB103树脂、C₅树脂、TL-100树脂; 滚动阻力从低到高的顺序为HB103树脂、C₅树脂、TL-100树脂; HB103树脂胶料的综合性能最好。

综上所述, 从胶料动态力学性能考虑, TL100

树脂适用于低树脂用量胶料配方, HB103树脂适用于高树脂用量胶料配方。

3 结论

3种功能性树脂在轮胎胎面胶中的应用研究得出以下结论。

(1) 在胶料中添加C₅树脂、TL100树脂和HB103树脂, 胶料的门尼粘度减小, 硫化速度减慢。C₅树脂在低用量下对胶料的增塑效果不明显, 在高用量下使胶料的门尼粘度大幅降低。

(2) HB103树脂在低用量下胶料的硬度较低, C₅树脂在高用量下胶料的硬度较低。3种树脂胶料的回弹值均减小, C₅树脂和TL100树脂在高用量下胶料的回弹值明显减小。添加3种树脂的胶料定伸应力、拉伸强度和拉伸率差异较大。

(3) 添加3种树脂的胶料 T_g 和抗湿滑性能提高, 滚动阻力也有不同程度升高。从胶料滚动阻力和抗湿滑性能的平衡性来看, TL100树脂适用于低树脂用量胶料配方, HB103树脂适用于高树脂用量胶料配方。

收稿日期: 2017-08-16

Application of Functional Resin in Tire Tread

WU Zhongcheng, LI Hongwei, LIU Huaqiao, GU Peishuang, ZHU Jiashun

(Qingdao TTA Tire Co., Ltd, Qingdao 266100, China)

Abstract: The effects of three functional resins (C_5 resin, TL100 resin and HB103 resin) on the properties of tire tread compound were studied at different addition levels, i.e. low addition level of 5 phr and high addition level of 26 phr. The results showed that the Mooney viscosity of the compound decreased and the vulcanization rate was slowed down with the functional resins. The plasticizing effect of C_5 resin on the compound was not obvious at low addition level, and the Mooney viscosity of the compound with C_5 resin was greatly reduced under high addition level. The hardness of the compound with low addition level of HB103 resin or with high addition level of C_5 resin was lower. The rebound resilience of the compound with the functional resins decreased, and the rebound resilience of the compound with high addition level of C_5 resin or TL100 resin was greatly reduced. It was found that the modulus, tensile stress and elongation at break of the compounds showed significant difference when different functional resin was added. The glass transition temperature and wet skid resistance were improved by adding the functional resins, and the compound with HB103 resin or TL100 resin possessed good wet skid resistance and low rolling resistance. TL100 resin was suitable for use in the compound with low addition level of functional resin and HB103 resin was suitable for formulation with high addition level of functional resin.

Key words: functional resin; tread compound; rolling resistance; wet skid resistance

阿朗新科Keltan®品牌持续创新

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

2017年,世界领先的合成橡胶企业阿朗新科旗下Keltan®品牌走过了第50个年头。该品牌是阿朗新科世界领先的三元乙丙橡胶(EPDM)品牌。在过去的半个世纪,阿朗新科不断推动EPDM的发展,并致力于持续促进其产品的可持续创新。

通过减少碳足迹和推动可持续发展升级制造业是中国经济发展的重中之重,而阿朗新科正通过不断驱动EPDM研发和生产的可持续创新支持中国制造业的升级。阿朗新科位于常州的EPDM工厂采用了Keltan ACE™催化剂技术,所用能源更少,并能将催化剂残留量降到最低。阿朗新科推出的Keltan® Eco系列EPDM产品减少了对能源和稀缺资源的依赖。2016年,阿朗新科在常州开设了橡胶技术中心(RTC),这是阿朗新科的全球橡胶测试中心之一,旨在加强和本地合作伙伴与客户合作,研发更好满足本地市场需求的解决

方案。

据了解,自从1967年在荷兰格林生产出第一个EPDM产品,Keltan®多样化产品组合不断丰富,广泛应用于汽车、建筑、工业等不同领域,生产基地遍布荷兰、美国、巴西和中国。Keltan®产品每年全球产能达45万t,是阿朗新科高性能弹性体产品中产能最大的品牌,这也使阿朗新科成为全球领先的EPDM生产商,产品占全球EPDM市场份额超过20%。与此同时,Keltan®取得了多项技术突破。除了Keltan® Eco和Keltan ACE™,1985年推出了助催化剂,1995年引入了CLCB牌号,2014年推出了面向汽车市场的Keltan® 9565Q,其独特的分子结构使其具有堪比天然橡胶的强度和弹性,而且在高温老化后也能保持这些优异的性能。

凭借卓越品质、优质服务、全球伙伴合作及可持续创新,Keltan®已经成为业内的领先品牌。阿朗新科未来将专注于可持续性的创新,以应对未来全球挑战。

(黄丽萍)